UNIVERSITE DE TOULOUSE

N° d'ordre
74

Année 1946

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE TOULOUSE
(Mention Chimie)

PAR

Robert FOURCADE
Ingénieur Chimiste I. C. T.
Licencié ès-sciences

1re Thèse :

Contribution à l'étude du sous-azoture de carbone

2me Thèse : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 19 décembre 1946 devant la Commission d'examen

MM MIGNONAC *Président*
BEDOS, TRICHÉ *Examinateurs*

IMPRIMERIE TOULOUSAINE (R. LION)
2, Rue Romiguières, 2

1946

FOURCADE (Robert). —
Contribution à l'étude du sous-azoture de carbone. —
Toulouse, Imp. Toulousaine, 1946, in-8° (76 pages).
(*Thèse Doctorat de l'Université, Toulouse, n° 74*).

FOURCADE (Robert). —
Contribution à l'étude du sous-azoture de carbone. —
Toulouse, Imp. Toulousaine, 1946, in-8° (76 pages).
(*Thèse Doctorat de l'Université, Toulouse, n° 74*).

FOURCADE (Robert). —
Contribution à l'étude du sous-azoture de carbone. —
Toulouse, Imp. Toulousaine, 1946, in-8° (76 pages).
(*Thèse Doctorat de l'Université, Toulouse, n° 74*).

FOURCADE (Robert). —
Contribution à l'étude du sous-azoture de carbone. —
Toulouse, Imp. Toulousaine, 1946, in-8° (76 pages).
(*Thèse Doctorat de l'Université, Toulouse, n° 74*).

UNIVERSITE DE TOULOUSE

N°ordre
4

Année 1946

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

DE TOULOUSE

(Mention Chimie)

PAR

Robert FOURCADE

Ingénieur Chimiste I. C. T.
Licencié ès-sciences

1re Thèse :

Contribution à l'étude du sous-azoture de carbone

2me Thèse : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 19 décembre 1946 devant la Commission d'examen

MM. MIGNONAC *Président*

BEDOS, TRICHÉ *Examinateurs*

IMPRIMERIE TOULOUSAINE (R. LION)
2, Rue Romiguières, 2

1946

UNIVERSITE DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

Administration :

MM. DUPOUY	Doyen.
MIGNONAC	Assesseur.

Honorariat :

MM. DELTHEIL	Recteur honoraire, Doyen honoraire.
DOP	Doyen honoraire, Professeur honoraire.
JACOB	Professeur honoraire.
BERTRAND	Professeur honoraire.
DRACH	Professeur honoraire.
BOUASSE	Professeur honoraire.
SOURISSEAU	Professeur honoraire.
CLARENS	Professeur honoraire.
CAMICHEL	Professeur honoraire, membre de l'Institut.
MENGAUD	Professeur honoraire.
BUHL	Professeur honoraire.
DUFFOUR	Professeur honoraire.

Professeurs :

MM. ROY	Mécanique ration. et appl. Corresp. de l'Institut.
DELTHEIL	Calcul différentiel et intégral.
VANDEL	Zoologie.
CATHALA	Chimie-physique et électrochimie.
MIGNONAC	Chimie générale.
DESPAX	Zoologie appliquée et hydrobiologie.
ESCANDE	Mécanique des fluides.
JACQUES	Mathématiques générales.
DUPOUY	Physique.
PICHOT	Physique.
GAUSSEN	Botanique.
CASTÉRAS	Géologie.
BEDOS	Chimie.
CHALAUD	Botanique agricole.
CAPDECOMME	Minéralogie.

Professeurs sans chaire :

NOUVEL	Zoologie.
DUPIN	Electrotechnique.
TEISSIE SOLIER	Botanique appliquée.

Maîtres de conférences :

GALLAIS	Chimie.
MORQUER	Botanique.
RIVALS	Agriculture.

Chargé de cours

PALOQUE	Astronomie.

Chargé de conférences

DURAND	Astronomie.

Secrétariat :

M. DUCROS	Secrétaire

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES PARENTS

A MON MAITRE

M. GEORGES MIGNONAC

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Institut de Chimie de Toulouse

PREMIÉRE THÈSE

Contribution à l'étude

du

Sous-azoture de carbone

INTRODUCTION

Dans la famille si étendue des composés chimiques du carbone, les azotures du carbone forment une liaison pleine d'intérêt entre les corps minéraux et ceux relevant de la chimie organique.

L'obtention et l'étude de tels composés, formés uniquement de carbone et d'azote, peut donner des renseignements précieux sur le mode de liaison de ces deux atomes, problème toujours actuel, malgré des travaux très poussés.

Le nombre des azotures actuellement connus est assez limité.

Le premier découvert en date, le cyanogène, fut isolé en 1815 par Gay-Lussac. Celui-ci l'obtint par la décomposition, sous l'action de la chaleur, des cyanures de métaux lourds, tels que le mercure ou l'argent, et lui attribua pour formule globale la forme $(CN)_2$. Sa faculté d'obtention à partir du sel d'ammonium ou de la diamide correspondant à l'acide oxalique lui fait attribuer le plus généralement la formule développée de l'oxalonitrile :

$$N \equiv C - C \equiv N$$

Gazeux à la température ordinaire, il se liquéfie à — 21° et cristallise à — 34°.

Cet azoture peut donner un polymère, le para-

cyanogène (CN) x qui ne paraît pas pouvoir être considéré comme une espèce chimique définie.

Il faut attendre près d'un siècle pour que la littérature scientifique annonce la découverte d'un autre composé contenant uniquement du carbone et de l'azote.

En effet, en 1909 (*Bull. Soc. Chim.*, 1909, t. V, page 846), Ch. Moureu et J. Ch. Bongrand réussissaient la synthèse du sous-azoture de carbone $C_4 N_2$ par déshydratation de la butine diamide

$$N H_2 — CO — C \equiv C — CO N H_2$$

D'après son mode de formation, ces auteurs lui ont donné pour formule développée :

$$N \equiv C — C \equiv C — C \equiv N$$

correspondant au butine dinitrile ou dicyanacétylène.

Cristaux blancs F = 21°.

E = 76°.

Ces mêmes auteurs mentionnent dans leur étude sur le cyanacétylène la préparation d'un nouveau sous-azoture (*Annales de chimie*, t. XIV, page 58) par oxydation au moyen du ferricyanure de potassium du sel de cuivre du cyanacétylène

$$N C — C \equiv C H$$

Ce composé, dont la formule globale serait $C_6 N_2$, se présente sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 64°.

Il est très volatil, très altérable, son odeur rappelle le cynogène.

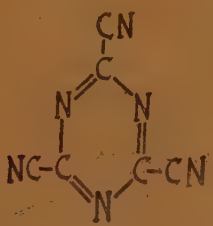
Ces derniers travaux avaient suscité de nouvelles recherches sur les azotures de carbone.

En effet, en 1910, Pauly obtenait un azoture de formule $(C_3 N_2)x$ sous forme d'une poudre noire

en décomposant par la chaleur le tétraiodoimidazol $C_3 N_2 I_4$. (*Berichte* 1910, I, 2045.)

Deux ans plus tard, Darzens préparait un perazoture de carbone CN_4 par l'action de l'azoture de sodium $N_3 Na$ sur le bromure de cyanogène. C'est un composé solide, cristallisant sous forme d'aiguilles F = 35°, pouvant se sublimer à 70° et détonant avec violence (*C.R.*, 1912, I, p. 1233).

Enfin, Ott, en 1919 (*Berichte*, 1919, 52, 656) a préparé un dernier azoture de carbone, l'hexacyanogène $(CN)_6$ dont la formation par déshydratation de la triamide de l'acide cyanurtricarbonique lui confère une structure cyclique.



Ce produit se présente sous la forme de cristaux fusibles à 119° et se décompose en cyanogène sous l'action de la chaleur.

Le travail que nous allons présenter est une étude sur le sous-azoture de carbone $C_4 N_2$.

A notre connaissance, ce sujet n'a été l'objet d'aucune recherche depuis la publication des mémoire de Ch. Moureu et J. Ch. Bongrand. Ce fait peut être imputé à la difficulté d'obtention des matières nécessaires à sa préparation. Aussi nous nous sommes attachés à la rendre plus abordable en mettant au point une synthèse rapide de l'acéty-

lène dicarbonique et en améliorant les rendements de l'estérification de ce dernier.

En sa possession, nous avons pu compléter l'étude de ses propriétés physiques, et poursuivre celles de ses propriétés chimiques, telles que l'action des halogènes, des dérivés cyanés et des amines.

Le plan de notre travail comprend :

1. SYNTHESE DU SOUS-AZOTURE

Historique

Synthèse du sous-azoture.

Synthèse de l'acide acétylène-dicarbonique.

Partie expérimentale

a) Synthèse de l'acide acétylène-dicarbonique.

b) Synthèse du diester méthylique.

c) Synthèse de la diamide.

d) Synthèse du dinitrile.

2. ETUDE PHYSIQUE DU SOUS-AZOTURE

a) Spectre d'absorption dans l'ultra-violet.

b) Spectre Raman.

c) Etude de la valeur du moment électrique.

3. ETUDE CHIMIQUE DU SOUS-AZOTURE

a) Action des halogènes.

b) Action des dérivés cyanés.

c) Action des amines.

4. CONCLUSION

Ce travail a été exécuté au cours des années 1943-46 au laboratoire de M. Mignonac, à l'Institut

de Chimie de la Faculté des sciences de Toulouse.

Je me permets d'exprimer à mon Maître, M. Georges Mignonac, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'Institut de Chimie, ma profonde reconnaissance pour les soins constants et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches.

J'adresse aussi mes remerciements à M. le Professeur Bedos et à M. le Professeur Triché, d'avoir bien voulu prendre part à la soutenance de cette thèse.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à la Direction générale des Etablissements « Francolor » pour la bienveillance qu'elle m'a témoignée en facilitant mon séjour dans un laboratoire de recherches.

PREMIERE PARTIE

Synthèse du sous-azoture

HISTORIQUE

La synthèse du sous-azoture de carbone a été effectuée pour la première fois en 1909 par Ch. Moureau et J.-Ch. Bongrand.

Le point de départ était l'acide fumarique

$$CO_2H - CH = CH - CO_2H$$

sur lequel ils fixaient selon le procédé de Michael, deux atomes de brôme. L'acide dibromosuccinique

$$CO_2H - CHBr - CHBr - CO_2H$$

formé était traité par la potasse alcoolique d'après la méthode préconisée par Brandowxky (*Bérichte*, 10, 838) pour obtenir l'acide acétylène dicarbonique

$$CO_2H - C \equiv C - CO_2H$$

Ce dernier était transformé en son diester méthylique $CH_3-CO_2-C \equiv C-CO_2-CH_3$, qui, par l'action de l'ammoniaque, formait rapidement la diamide correspondante

$$NH_2 - CO - C \equiv C - CO - NH_2$$

Le dinitrile cherché $N \equiv C-C \equiv C-C \equiv N$ était obtenu par la deshydratation de cette diamide au moyen de l'anhydride phosphorique.

Cette méthode a, historiquement, un intérêt considérable. Cependant, la difficulté d'obtention de quantités importantes d'acide acétylène-dicarbonique par ce procédé, ainsi que le rendement médiocre de son estérification (50 %), ajouté à la

durée de la série des opérations mises en œuvre, font de la synthèse du sous-azoture un travail très long et délicat.

Ce procédé n'était pas apte à fournir des quantités importantes de ce dinitrile.

L'intérêt qu'il présentait a incité les chimistes à rechercher des synthèses beaucoup plus directes.

On pouvait espérer que les méthodes générales de préparation des dinitriles, seraient applicables ; ce qui aurait permis d'obtenir rapidement et en grande quantité le sous-azoture.

Les organo-magnésiens mixtes permettent souvent une préparation élégante des nitriles par leur action sur le chlorure de cyanogène.

$$R - MgX + Cl - CN \longrightarrow R - CN + X - Mg - Cl$$

Mais, dans la synthèse qui nous occupe, Moureu et Bongrand (*Annales de Chimie*, X-IV, 1920) ont montré que le dimagnésien de l'acétylène, mis à réagir avec le chlorure de cyanogène pour réaliser l'équation chimique suivante :

$$Br\,Mg - C \equiv C - Mg\,Br + Cl\,CN \longrightarrow N \equiv C - C \equiv C - C \equiv N + Mg\,Br_2 + Mg\,Cl_2$$

n'a pas donné les résultats escomptés, on observe uniquement une résinification avec formation de substances noirâtres, et l'on n'a pu constater la présence de sous-azoture, par suite de la très forte réactivité qu'il présente vis-à-vis des magnésiens.

Ces mêmes auteurs ont essayé une autre méthode de préparation des nitriles : l'action des cyanures métalliques sur les dérivés halogénés. L'équation théorique :

$$I - C \equiv C - I + 2\,AgCN \longrightarrow 2\,AgI + C_4N_2$$

par sa simplicité présentait le même attrait que la précédente.

La réalisation pratique a malheureusement amené un semblable échec. Ce fait peut être imputé à la faible réactivité du dérivé diiodé de l'acétylène

Ainsi, pour préparer le sous-azoture de carbone, ces essais de synthèse directe ont été abandonnés pour revenir au procédé primitivement utilisé par Ch. Moureu et J. Ch. Bongrand, la déshydratation de la butine-diamide.

La possibilité d'obtention du sous-azoture de carbone est dans ce cas directement liée à la facilité de synthèse de l'acide acétylène-dicarbonique, le passage du diacide au dinitrile se faisant par le procédé classique : diacide-diester-diamide-dinitrile.

Synthèse de l'acide acétylène-dicarbonique.

Deux voies peuvent être envisagées pour l'obtention de l'acide acétylène-dicarbonique.

1° La création de la liaison acétylénique sur une chaîne ayant au préalable les deux fonctions acides.

2° La fixation de deux groupements carboxyliques sur une chaîne possédant déjà la liaison acétylénique.

C'est en suivant la première voie, par l'action de la potasse sur l'acide dibromosuccinique que Bandrowsky, puis Bayer, ont obtenu l'acide acétylène-dicarbonique.

Ch. Moureu et J. Ch. Bongrand ont utilisé cette méthode, qui leur est apparue comme la plus pratique pour sa synthèse.

Cependant, ce procédé, qui exige la préparation de l'acide dibromosuccinique à partir de l'acide fumarique, puis la création de la triple liaison par

l'action de la potasse, est long à mettre en œuvre et présente certaines difficultés ; notamment pour l'obtention de l'acide dibromosuccinique pur et pour la séparation de l'acide acétylène-dicarbonique des autres acides bromés.

Toutefois, le rendement est acceptable (40 % à partir de l'acide fumarique).

La création de deux fonctions acides sur une chaîne comportant au préalable la liaison acétylénique, a été essayée par différents chimistes.

Les carbures acétyléniques vrais $R—C \equiv CH$ substituent facilement leur hydrogène mobile sous l'action de l'amidure de sodium pour se transformer en dérivés sodés correspondants.

$$R—C \equiv CH + NH_2Na \rightarrow NH_3 + R—C \equiv C—Na$$

Ces dérivés sodés en suspension dans un solvant neutre fixent facilement le gaz carbonique pour donner le sel de sodium de l'acide acétylénique d'après l'équation :

$$R—C \equiv C—Na + CO_2 \rightarrow R—C \equiv C—CO_2Na$$

Ainsi on transforme le dérivé sodé de l'heptyne en heptyne carbonate de sodium.

$$CH_3(CH_2)4—C \equiv C—Na + CO_2 \rightarrow CH_3—(CH_2)4—C \equiv C—CO_2Na$$

En 1926, Strauss et Voss ont appliqué avec succès cette méthode au dérivé monosodé de l'acétylène pour le transformer en acide propiolique.

$$CH \equiv C—Na + CO_2 \rightarrow CH \equiv C—CO_2Na \rightarrow HC \equiv C—CO_2H$$

Ils essayèrent d'étendre cette réaction au dérivé disodé de l'acétylène C_2Na_2. Pour cela, ils avaient traité un mélange de C_2Na_2 avec quinze fois son

poids de sable sec dans une bombe en acier par du gaz carbonique (à la pression du CO_2 liquide), durant trois semaines. Après décomposition par l'eau acidifiée et extraction à l'éther, on n'obtenait qu'un acide impur souillé d'acide propiolique, avec un rendement atteignant à peine 10 %.

Ce mode opératoire n'a pas été jugé intéressant par ces auteurs. (*Berichte*, 59, 1681, 1926).

Une méthode très voisine de cette dernière est basée sur l'emploi des organo-magnésiens mixtes à la place du dérivé sodé. La fixation du CO_2 sur les magnésiens, découverte par Grignard en 1901, est devenue une méthode très courante pour l'obtention des acides organiques. Cependant l'équation $R{-}MgX + CO_2 \rightarrow R{-}CO_2MgX$ ne s'applique pas avec un égal succès à tous les magnésiens.

Dès 1903, Iotsitsch (*Bull. Soc. chim.*, 1903-30,210), a indiqué que le dimagnésien de l'acétylène fixait l'anhydride carbonique pour former de l'acide acétylène-dicarbonique. Mais en opérant dans les conditions expérimentales de Iotsitsch : simple barbotage de CO_2 dans le dimagnésien de l'acétylène, les rendements sont faibles et décevants par leur irrégularité.

Cette réaction fut étudiée à nouveau par Ruggli en 1920 (*Helv. Chim. Acta.*, vol. III, fasc. 4, p. 562), et celui-ci déclara qu'après des essais infructueux il avait dû l'abandonner : le peu d'acide formé étant souillé d'importantes quantités de produits résineux, très difficilement séparables. Cependant la facilité et la rapidité d'obtention du dimagnésien de l'acétylène présentaient pour la préparation de cet acide un intérêt si notable que nous avons repris ces travaux.

Par une étude approfondie des conditions expérimentales de l'action du CO_2 sur le dimagnésien de l'acétylène, nous avons pu mettre au point une synthèse de l'acide acétylène dicarbonique d'un rendement élevé, qui est beaucoup plus rapide que le procédé de Bandrowsky.

Dans le chapitre suivant, nous allons exposer cette synthèse, qui nous permet, avec les améliorations que nous avons apportées à l'estérification du diacide, d'obtenir rapidement le sous-azoture de carbone.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dimagnésien de l'acétylène.

Par ses deux hydrogènes mobiles, l'acétylène décompose les magnésiens, comme l'a montré Iotsitch (Iotsitch J., *Soc. physico-chim. russe*, 34-242, 1902) selon l'équation :

$$2\ C_2H_5MgBr + CH \equiv CH \rightarrow 2C_2H_6 + BrMg—C \equiv C—MgBr$$

Bromure d'éthyl magnésium

10 grammes de magnésium pur en copeaux sont attaqués peu à peu par une quantité légèrement supérieure à la quantité théorique (1/10e) de bromure d'éthyle, en milieu d'éther anhydre. La réaction est amorcée par un cristal d'iode et est effectuée dans une atmosphère d'hydrogène sec pour éviter l'oxydation du magnésien par oxygène de l'air.

L'opération est menée lentement et dure environ quatre heures.

Dimagnésien de l'acétylène

Le bouchon du ballon, dans lequel s'effectue l'opération précédente, supporte, en plus du dispositif général adopté pour la préparation des magné-

siens, un tube plongeant au fond du ballon pour l'introduction de l'acétylène. Ce gaz doit être bien purifié et desséché. Provenant d'une bombe, il barbote d'abord dans un laveur contenant de l'acide chromique en solution sulfurique, puis passe dans une longue colonne garnie de potasse solide pour retenir le CO_2 qui a pu se former, ainsi que de la vapeur d'eau. Les dernières traces d'humidité sont retenues par une colonne garnie d'anhydride phosphorique soutenue par de la ponce. Après avoir barboté dans la solution éthérée de bromure d'éthyl magnésium, l'acétylène s'échappe par le réfrigérant à boules qui s'oppose à l'entraînement de l'éther.

Il traverse ensuite un dernier tube desséchant destiné à protéger le magnésien de l'humidité et est soit analysé pour doser l'éthane qu'il contient, soit évacué hors de la pièce.

Le débit du gaz est lent (10 bulles par minute).

La réaction se fait à la température ambiante.

Après trois à cinq heures de passage de l'acétylène, le dimagnésien se dépose au fond du ballon sous forme d'une huile visqueuse. Pour que la réaction soit menée avec le meilleur rendement l'acétylène barbote de 12 à 15 heures.

L'huile obtenue est très visqueuse, et ne détone pas par le choc.

FIXATION DU GAZ CARBONIQUE

Les premiers essais furent effectués à la pression atmosphérique suivant la technique de Iotsitsch par barbotage prolongé (48 heures) du gaz carbonique dans le dimagnésien de l'acétylène. Après attaque à l'eau glacée acidifiée, il n'a pas été possible d'isoler dans un état de pureté satisfaisant le peu d'acide acétylène dicarbonique formé. Nous avons constaté, en outre, la formation d'une masse importante de produits polymérisés.

Ces résultats confirment ceux déjà obtenus par Ruggli au cours de son étude de cette synthèse et qui l'avaient conduit à abandonner cette méthode pour reprendre le procédé long et délicat de Bandrowsky et Bayer.

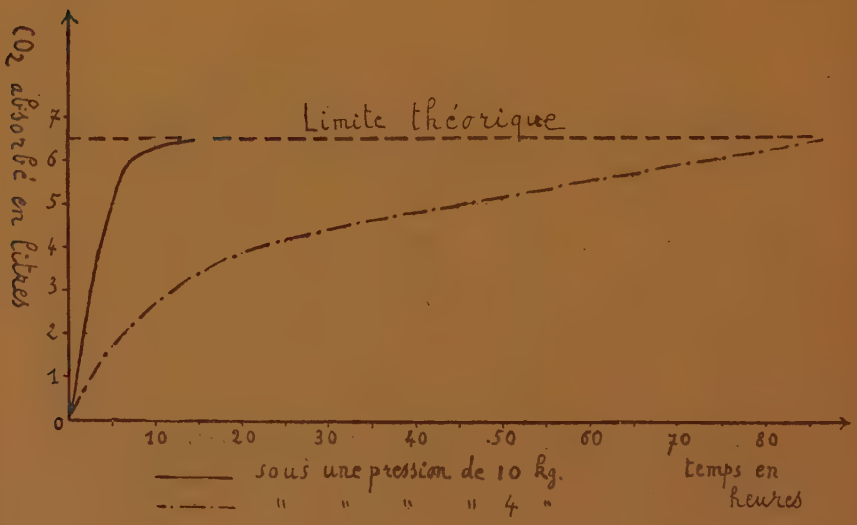
Malgré ces premiers insuccès nous avons repris l'étude de la fixation du gaz carbonique sur le dimagnésien de l'acétylène en étudiant les conditions de pression, de température, et en favorisant autant que possible le contact des produits réagissants.

Une première série d'essais ont été conduits en faisant agir le gaz carbonique sous 4 kilos de pression et en réalisant une agitation énergique.

Ainsi nous avons pu fixer au bout de 80 heures la quantité théorique de gaz carbonique.

Après traitement, nous avons pu extraire un acide brut coloré en marron.

Le rendement était sensiblement augmenté puisqu'il atteignait 20 %, mais nous n'avons pu éviter une proportion encore assez importante de résines.



Pour empêcher cette résinification que nous avons attribuée à un séjour trop prolongé des corps agissants dans la bombe, nous avons été conduits à réduire la durée de l'opération en élevant la pression de CO_2 à 10 kilos.

Dans de telles conditions le gaz carbonique se fixe très vite et l'on absorbe le volume théorique en 5 heures. (Voir ci-dessus, les courbes de fixation de CO_2 en fonction du temps et de la pression).

Mais à cette pression élevée favorable à une

fixation de CO_2 rapide, ne correspond pas un rendement optima en acide, et l'on constate encore la présence de résines.

Nous avons attribué la formation de celles-ci à la notable élévation de température constatée au début de l'opération par suite d'une fixation trop brusque du gaz carbonique dans un excès de magnésien, et nous avons été conduit à combiner la fixation du CO_2 avec un accroissement progressif de la pression de ce gaz.

Celui-ci est fixé au début sous 2 kilos de pression et au fur et à mesure de l'absorption, la pression est progressivement élevée de manière à atteindre 10 kilos au bout de 6 heures.

Après 10 heures, la fixation de CO_2 est achevée. Le produit brut d'une réaction ainsi conduite est un sel bien cristallisé, faiblement coloré en jaune, et d'où les résines sont absentes. Lors de la décomposition par l'eau on n'observe aucun dégagement d'acétylène, indice d'une fixation de CO_2 complète.

Les rendements sont quantitatifs.

Mode opératoire. — L'appareil que nous avons utilisé est constitué par une bombe en fer cylindrique, de 800 cc. de capacité, munie de deux orifices, l'un pour l'introduction du magnésien, le second pour l'adduction de CO_2.

Cette bombe est reliée à une bouteille de gaz carbonique au moyen d'un conduit souple, un manomètre est intercalé sur le conduit. Un robinet assure un bon isolement de la bombe. Celle-ci est placée sur un agitateur mécanique à secousses, qui lui imprime 200 secousses par minute.

Le dimagnésien de l'acétylène, rapidement lavé à l'éther anhydre est introduit dans la bombe au moyen d'un siphon en atmosphère de CO_2. On ajoute 200 cc. d'éther anhydre. La bombe est ensuite fermée, l'étanchéité étant assurée au moyen de joints en caoutchouc.

L'introduction de CO_2 est conduite progressivement, comme nous l'avons décrit plus haut.

Après 10 heures, la bombe est ouverte et le sel formé attaqué par de l'eau glacée additionnée d'acide sulfurique. Cette attaque doit être faite avec précaution, car l'acide acétylène-dicarbonique se décompose très facilement sous l'influence de la chaleur.

L'acide, très soluble, passe en solution.

La solution est filtrée sur un Buchner pour arrêter des impuretés qui, lors de l'épuisement à l'éther, forment des émulsions gênantes.

L'acide est ensuite méthodiquement extrait de l'éther (Pour 15 gr. d'acide, 1 litre d'éther en 20 fois).

La solution éthérée est séchée sur du sulfate de soude, puis l'éther est chassé au bain-marie avec précaution (la température du bain-marie ne doit jamais dépasser 45°.

Les dernières portions du solvant sont chassées par le vide de la trompe à eau.

Nous obtenons ainsi l'acide sous forme de cristaux légèrement teintés en jaune, devenant blancs par recristallisation dans l'éther et fondant à 178°.

A partir de 10 grammes de magnésium, nous avons obtenu 16 gr. 36 d'acide.

Rendement par rapport au magnésium employé : 70 %, ce qui représente un rendement théorique par rapport au magnésien acétylénique.

ACETYLENE DICARBONATE DE METHYLE

L'estérification de l'acide acétylène-dicarbonique est une opération difficile par suite de sa facile décomposition.

Bandrowsky (Berichte, 15, 1882, 2, 695) traitait le sel monopotassique par l'alcool méthylique et l'acide sulfurique. La difficulté d'obtention de ce sel à l'état pur a incité Moureu et Bongrand à abandonner ce procédé et à étudier d'une façon très poussée l'estérification de l'acide libre.

L'estérification en présence d'acide phosphorique, l'estérification par le sulfate de méthyle, agissant sur l'acide libre ou sur son sel monopotassique, ne leur ont pas donné des rendements intéresssants.

Après une mise au point délicate, ils se sont arrêtés au procédé suivant : une partie d'acide est traitée à froid par deux parties d'acide sulfurique à 66° B. et quatre parties d'alcool méthylique absolu.

Ce mélange est abandonné quarante-huit heures à la température ambiante, puis quarante-huit heures à 45°. Dans ces conditions, le rendement indiqué par ces savants est de 52 %.

Mais ce rendement doit être considéré comme exceptionnel; dans les nombreux essais que nous avons effectués, nous n'avons pu dépasser 42 à 45 %.

En outre, la séparation de l'ester à l'état pur présente des difficultés sérieuses, car, par distillation sous vide, il est délicat de le séparer entièrement de certaines impuretés qui l'accompagnent.

L'amélioration de cete estérification présentait un tel intérêt que nous avons repris cette étude.

Les difficultés d'estérification de l'acide acétylène-dicarbonique proviennent soit de sa polymérisation, soit de sa décomposition, soit enfin, à notre avis, d'une fixation possible de l'alcool méthylique sur la triple liaison.

Tout d'abord, pour obtenir une estérification plus rapide, en opérant à une température plus élevée (100°), nous avons cherché à éviter la décomposition du biacide par la chaleur, qui se traduit par l'équation :

$$CO_2H—C\equiv C—CO_2H \rightarrow CH—C\equiv CO_2H + CO_2$$

en travaillant sous une pression de 12 kilos de gaz carbonique.

Les résultats ont été négatifs, car l'acide présente dans ces conditions la même instabilité.

Ces constatations, nous ont conduits à réaliser l'estérification à la température ambiante et à déplacer de gauche à droite le sens de la réaction réversible :

$$\text{Acide} + \text{alcool} \rightleftarrows \text{Ester} + \text{eau}$$

par élimination de l'un des constituants : le diester.

L'élimination de ce dernier, au fur et à mesure de sa formation a été réalisée au moyen d'un solvant, le benzène, celui-ci dissolvant l'ester sans dissoudre l'acide acétylène-dicarbonique.

Grâce à ce procédé très simple, nous avons pu porter le rendement à 85-90 %.

En outre, l'ester est obtenu sans produits accessoires.

Mode opératoire. — A 16 grammes d'acide acétylène-dicarbonique placé dans un ballon muni d'un agitateur mécanique, on ajoute un mélange refroidi de 16 cc. d'acide sulfurique concentré (66° B.) et de 60 cc. d'alcool méthylique absolu, puis 60 cc. de benzène anhydre. Le tout est vigoureusement agité sans arrêt pendant quarante-huit heures à la température de la pièce (15° environ), la couche benzénique est alors décantée et mise de côté. A la couche inférieure, on ajoute 5 cc. d'acide sulfurique, 15 cc. d'alcool méthylique et 40 cc. de benzène, et l'on poursuit l'agitation vingt-quatre heures de plus.

La couche benzénique qui surnage est alors décantée et ajoutée à la première portion. La couche inférieure est versée dans 50 cc. d'une solution aqueuse saturée de Cl Na, et soumise à l'extraction à l'éther. Les liqueurs éthérées sont ajoutées aux solutions benzéniques. Le tout est lavé avec une solution étendue de bicarbonate de potassium, puis à l'eau distillée et enfin séché sur sulfate de soude. Après distillation de l'éther et du benzène, l'ester est distillé sous vide. Il passe entièrement à 102-103° sous 20 mm. et l'on ne retrouve plus la portion bouillant à 106-120° sous 20 mm., qui le souillait dans le procédé de Moureu et Bongrand.

Liquide incolore, d'odeur agréable, mais très lacrymogène.

Poids de l'ester formé : 18 grammes.
Rendement de l'estérification : 85-90 %.

Constantes physiques.

$E_{20} = 102 - 103°$
$E_{12} = 93°$
$D_4^{24} = 1,132$
$n_D^{24,4} = 1,4384$

Moment électrique

$\mu = 2,90$

BUTINE DIAMIDE

Nous avons suivi pour passer du diester méthyliquide à la diamide la méthode proposée par Moureu et Bongrand qui est très satisfaisante.

A 80 cc. d'une solution aqueuse d'ammoniaque concentrée, refroidie à — 10° par un mélange de glace et de sel marin, et soumise à une forte agitation mécanique, on ajoute lentement, goutte à goutte, l'ester diméthylique par une ampoule à brome.

Un trouble se forme aussitôt, la diamide apparaît, la solution prenant une teinte jaune pâle. Lorsque les 18 grammes d'ester ont été versés, on agite encore une heure et on laisse monter la température vers 5°. L'on essore. On reprend le produit par 50 cc. d'alcool éthylique à l'ébullition, on laisse refroidir et l'on essore, puis on fait le même traitement par l'alcool méthylique absolu.

On obtient ainsi sans difficulté un produit pur, sous forme d'une fine poudre blanche, microcristalline, présentant au bloc Maquenne un point de fusion net à 294°.

La diamide est insoluble dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'éther.

Poids de la diamide obtenue : 11 gr. 4.

Rendement : 80 %.

BUTINE DINITRILE

Il s'obtient par la déshydratation de la butine diamide

$$NH_2-CO-C\equiv C-CO-NH_2 \rightarrow 2H_2O + N\equiv C-C\equiv C-C\equiv N$$

La réalisation de cette opération est assez délicate et le rendement dépend beaucoup de la façon dont elle est menée ; à quelques très légères modifications près, nous avons suivi le procédé donné par Moureu et Bongrand. L'appareil consiste essentiellement en un condenseur en forme de U dont les branches ont 15 cm. de haut, et 8 mm. de diamètre. Une branche horizontale du condenseur est munie de 3 petits raccords de tube de verre qui au moyen de bons bouchons de caoutchouc soutiennent 3 tubes à essais en verre pyrex (22 cm. de hauteur, 21 mm. de diamètre). A la seconde branche horizontale du condenseur on adapte une petite ampoule au moyen d'un joint rodé. L'appareil est muni d'un manomètre à mercure et est isolé par 3 robinets. L'appareil peut recevoir du gaz carbonique sec par une extrémité et être mis en communication avec une pompe à vide par l'autre extrémité. Tout cet appareil doit être rigoureusement sec et absolument étanche.

Mode opératoire. — On broie dans un mortier 3 gr. de diamide pure et sèche avec 50 gr. de sable préalablement lavé et calciné. Quand la poudre est homogène on l'introduit dans un ballon bien sec et on ajoute rapidement 35 gr. d'anhydride phosphorique. Le ballon bien bouché est vigoureusement agité pour obtenir un mélange intime. Celui-ci est réparti dans les 3 tubes à essais ; dans le haut de chacun on place un bouchon très peu tassé de coton de verre pour retenir les projections pendant l'opération. Les 3 tubes sont fixés à l'appareil. On fait le vide puis l'on rétablit la pression au moyen de CO_2, cette opération est faite deux fois pour purger d'air tout l'appareil. On plonge ensuite le condenseur dans un vase Dewar contenant une solution alcoolique de neige carbonique, on fait un vide de 2 mm. de mercure en laissant l'appareil en communication constante avec la pompe à vide, puis l'on plonge brusquement les trois tubes à essais dans un bain d'huile préalablement porté à 235-240°. Quelques instants après l'on voit apparaître sur les parois du condenseur les cristaux blancs de sous-azoture dont la masse augmente rapidement.

Au bout de cinq minutes, la réaction est terminée. On enlève le bain d'huile et l'on isole au moyen des robinets le condenseur et la petite ampoule. Le sous-azoture est alors distillé dans l'ampoule, en refroidissant cette dernière, tandis qu'on laisse réchauffer le condenseur à la température ambiante.

La distillation achevée, on rétablit la pression au moyen de CO_2 et on sépare l'ampoule que l'on scelle si on veut conserver le sous-azoture ou

que l'on peut simplement boucher si on l'emploie immédiatement.

Poids de sous-azoture : 0 gr. 60.
Rendement : 35 %.
Cristaux blancs. Point de fusion : 21°.
Point d'ébullition : 76°/760^{mm}.

DEUXIEME PARTIE

Propriétés physiques

PROPRIETES PHYSIQUES DU SOUS-AZOTURE

Ce corps, uniquement formé de carbone et d'azote, a des propriétés remarquables.

Il se présente à l'état solide sous forme d'aiguilles fines et blanches fondant à 20-21° et se sublimant avec la plus grande facilité. A l'état liquide, il est incolore et recristallise avec facilité.

Très sensible à la lumière il se colore rapidement pour donner des produits de polymérisation noirs, le verre des ampoules utilisées pour le conserver a d'ailleurs une influence et nous avons pu remarquer qu'il était plus stable dans des ampoules en verre pyrex que dans celles faites en verre de Thuringe.

Ce corps bout à 76° à la pression atmosphérique. Comme l'ont fait remarquer Moureu et Bongrand, son point d'ébullition est anormalement bas, comparé aux corps possédant sur la même chaîne 2 ou 4 hydrogènes de plus, le butène dinitrile CN — CH = CH — CN (E 186°/760^{mm}), et le butane dinitrile CN — CH_2 — CH_2 — CN (E 266°/760^{mm}). L'adjonction d'une molécule d'hydrogène suffit pour augmenter la température d'ébulition de 110° ; l'écart entre le butène dini-

trile et le composé saturé correspondant n'étant plus que de 80°.

Il a une odeur semblable à celle du cyanogène, et ses vapeurs possèdent des propriétés violemment lacrymogènes. Il prend feu très facilement en brûlant avec une flamme pourpre, rappelant celle du cyanogène. Il est de plus susceptible de se décomposer avec explosion sous l'action de la chaleur. Moureu et Bongrand ont encore mesuré la chaleur moléculaire de formation. qui est à pression constante de 515,5 Cal. Ils en ont déduit sa chaleur de formation à partir des éléments.

$$\underset{\text{diamant}}{4\,C} + \underset{\text{gaz}}{N_2} \longrightarrow \underset{\text{sol.}}{C_4N_2} - 138{,}3\ \text{Cal.}$$

le sous-azoture est donc un corps endothermique.

Ces mêmes auteurs ayant fait la mesure de sa densité (0,9703 à 25°) et de son indice de réfraction à la même température ont déterminé la réfraction moléculaire pour les raies α D et γ et ont comparé les valeurs observées aux valeurs calculées pour la formule $N \equiv C - C \equiv C - C \equiv N$

Voici le tableau donné par ces auteurs :

	Indice	Réfraction moléculaire Observée	calculée	exaltation	
$n_\alpha^{25°}$	1,46021	21,461	18,299	3,162	(17,3%)
$n_D^{25°}$	1,46471	21,641	18,435	3,206	(17,4%)
$n_\gamma^{25°}$	1,48593	22,484	18,791	3,693	(19,6%)

Ces grandes différences entre les valeurs données par les mesures physiques et celles fournies par le calcul mettent déjà en évidence que l'on ne peut attribuer à la liaison acétylénique, encadrée par deux radicaux CN, l'incrément que l'on attribue généralement à la liaison acétylénique

seule. Il y a donc une dépendance certaine entre les liaisons carbone-azote d'une part et carbone-carbone d'autre part qui ne peut se comparer à d'autres systèmes connus et qui est la cause des particularités physiques et chimiques du sous-azoture.

Mais les diverses constantes physiques que nous venons de citer, malgré tout leur intérêt pour l'identification de ce corps, n'apportent que peu de résultats sur la structure réelle de la molécule elle-même du sous-azoture de carbone. Il y avait un intérêt évident à poursuivre d'une façon plus complète cette étude afin d'analyser les influences mutuelles des systèmes de liaison entre eux et l'interdépendance qui se forme entre les liaisons nitriles d'une part et la liaison acétylénique d'autre part.

Dans ce but, nous avons fait l'étude spectrale du sous-azoture, l'étude de son moment électrique, mesures physiques qui sont susceptibles d'apporter des renseignements précieux sur la structure moléculaire des corps, sur le mode de liaison des atomes entre eux et sur leur degré de symétrie dans l'espace.

Dans un premier chapitre nous décrirons son spectre d'absorption dans l'ultra-violet, dans un second nous présenterons l'étude de son spectre de diffusion. Et enfin dans un dernier chapitre nous exposerons les résultats obtenus par l'étude de son moment électrique.

ETUDE DE L'ABSORPTION DANS L'ULTRA-VIOLET

Le sous-azoture possède à la température ordinaire une tension de vapeur appréciable (nous avons vu que son point d'ébullition est de 76° sous 760^{mm}) aussi nous a-t-il été aisé de prendre son spectre d'absorption à l'état de vapeur.

TECHNIQUE. — Nous avons utilisé un spectographe à optique de quartz donnant une longueur de spectre utile de 5 cm. avec une dispersion de 23 A° par mm. vers 2.400 A°. La source lumineuse était fournie par une lampe à hydrogène du type Dunoyer, donnant un spectre continu dans l'ultra-violet moyen. Nous nous sommes servi d'une cuve à faces parallèles en quartz de 26 cm. de longueur. Le temps de pose était de 1 minute pour une ouverture de fente de 1/10 de mm. La tension de vapeur dans la cuve était respectivement de 96 mm., 48 mm. et 24 mm. de mercure.

Le sous-azoture présente une absorption considérable dans un domaine compris entre 2.260 A°-2.820 A°. Son spectre est composé de nombreuses bandes d'une grande netteté. Elles forment quatre groupes, d'une périodicité remarquable.

Nous donnons ci-dessous les longueurs d'ondes correspondant à chaque bande pour les différentes pressions. Pour les bandes larges nous indiquons les longueurs d'ondes de chaque extrémité.

24 m/m		48 m/m		96 m/m	
2260	flou	2260	flou		
2277		2277		2292 { 2282 2302	intense
2309		2309			
2321		2321		2321 { 2317 2326	intense
2345 { 2341 2350	intense	2345 { 2340 2352	intense	2345 { 2332 2365	intense
2358 { 2354 2362	intense	2358 { 2354 2366	intense		
2373		2373		2373 { 2370 2377	intense
2385		2385		2385 { 2381 2389	intense
2398		2398		2398	
				2415	
				2430	
2447		2447		2447	
2458					
2472 { 2468 2477	intense	2472 { 2468 2477	intense	2472 { 2464	intense
2486 { 2481 2490	intense	2486 { 2481 2492	intense	2492	
2500		2500		2500	
2516		2516		2516	
2530		2530		2530	
2586		2586		2586	
2614 { 2612 2616	intense	2614 { 2610 2618	intense	2614 { 2608 2620	intense
2630 { 2628 2632	intense	2630 { 2625 2636	intense	2630 { 2625 2637	intense
2645		2645		2645	
2664		2664		2664	
2682		2682		2682	
				2792 { 2782 2802	flou
				2816	flou

Il est intéressant de noter qu'une molécule organique possédant deux groupements nitriles puisse donner même à l'état de vapeur un spectre d'absorption aussi net et aussi intense.

Nous savons que le radical nitrile n'a généralement pas de bandes d'absorption propres dans l'ultra-violet et que son influence s'avère faible sur les autres chromophores.

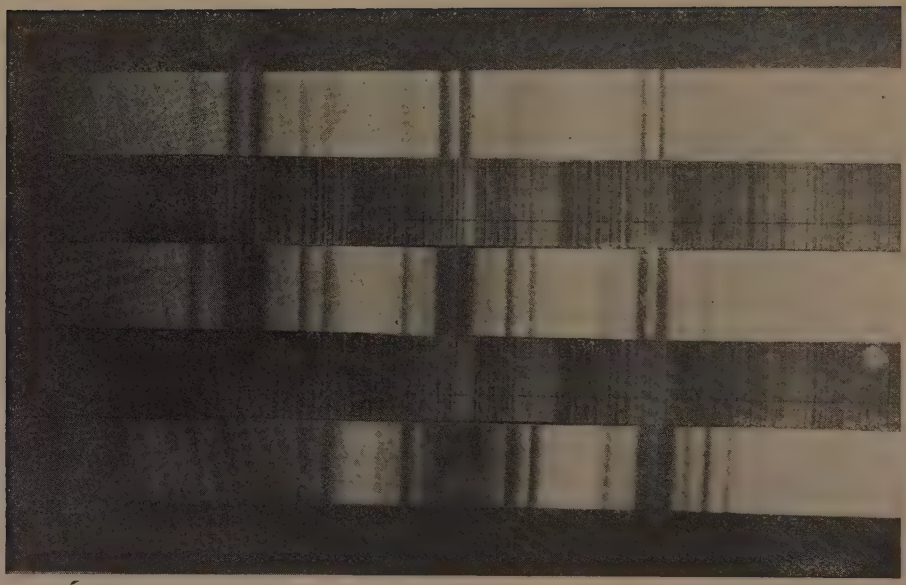
Ramart-Lucas, en collaboration avec Hoche, a montré en effet que pour les acides cyanacétique et acétique, les spectres d'absorption sont sensiblement les mêmes et que par conséquent, le radical CN n'a pratiquement pas d'influence sur le chromophore CO — OH.

Nous avons essayé de voir si la juxtaposition à une triple liaison acétylénique d'un radical CN, pour former une chaîne du type $R-C\equiv C-C\equiv N$ donnerait dans l'ultra-violet un spectre ayant certaines analogies avec celui du sous-azoture.

Nous avons pris pour obtenir ce système de liaison le nitrile hexyl-propiolique. Sa tension de vapeur étant trop faible à la température ordinaire ($E = 96°/12^{mm}$) pour prendre son spectre à l'état de vapeur, nous avons travaillé soit avec le produit pur, soit avec une solution dans l'hexane. D'autre part il est difficile d'obtenir une solution de sous-azoture dans l'hexane qui soit stable sous les radiations ultra-violettes.

Aussi nous n'avons pu comparer l'absorption du nitrile hexyl-propiolique et du sous-azoture dans des conditions absolument identiques.

A l'état pur le nitrile hexylpropiolique, même sous une épaisseur de cuve faible (1/10 de mm.) présente une absorption continue à partir de 2.530



Spectre d'absorption du sous-azoture dans l'ultra-violet à l'état de vapeur

Longueur de cuve = 26 cm.

Pressions : 24mm.

48 —

96 —

Pose : 1 minute.

A°. Ses solutions à 10 % dans l'hexane sous différentes épaisseurs (1/10 , 4/10 , 10/10 de mm.) présentent une absorption continue analogue. Il était également intéressant de comparer les spectres du sous-azoture et du cyanogène. Nous avons fait le spectre de ce gaz dans des conditions identiques à celui du sous-azoture, et même sous des pressions plus fortes (760^{mm}), et nous n'avons observé aucune bande d'absorption.

Nous pensons que si le sous-azoture possède un spectre aussi particulier, il le doit non à l'influence d'un groupement nitrile sur la liaison acétylénique, ni à celle de deux groupements nitriles entre eux, mais à l'édifice moléculaire tout entier.

SPECTRE RAMAN

La triple liaison dans une molécule se manifeste par la présence dans son spectre Raman d'une ou de plusieurs raies caractéristiques dans la région 2.100/2.300.

Ce domaine comprend aussi bien les fréquences des liaisons acétyléniques — C ≡ C —, que celles des groupements nitriles — C ≡ N ou carbylamines — N ≡ C.

L'acétylène en effet présente une raie forte à 1.960, le phénylacétylène à 2.111, l'octyne 2 présente deux raies fortes situées respectivement à 2.233 et 2.303, le diméthylacétylène à 2.316.

Dans le cas des nitriles, CH_3 — CN a une raie de fréquence égale à 2.550, le benzonitrile C_6H_5 CN à 2.227, le cyanogène à 2.334.

De même les fréquences caractéristiques des carbylamines CH_3 — N ≡ C et C_2H_5 NC ont respectivement les valeurs 2.161 et 2.146.

Aussi l'obtention du spectre Raman du sous-azoture de carbone présentait un intérêt pour l'étude de sa constitution.

Nous avons vu que le sous-azoture se polymérise et se décompose très rapidement sous l'influence de la lumière, de plus nous avons remarqué que cette décomposition est notablement accélérée par

la présence de traces infimes de corps étrangers, et qu'elle peut dépendre de la composition de certains verres utilisés pour le contenir. Au cours d'une première série d'essais, pour lesquels nous avions enfermé le sous-azoture dans des tubes soit en verre pyrex soit en verre Thuringe, nous avons constaté que malgré toutes les précautions prises (nettoyage rigoureux des tubes diffusants, distillation répétée de C_4N_2), celui-ci se polymérise et jaunit rapidement sous l'influence de l'éclairement. Le spectre obtenu ne présente qu'un fond continu, exempt de toutes raies Raman.

Nous avons repris ces essais en nous servant uniquement de tubes de pyrex nettoyés avec le plus grand soin et en utilisant le sous-azoture en solution dans l'hexane. Après plusieurs échecs nous sommes arrivés en multipliant les précautions à obtenir une solution qui s'est maintenue inaltérée sous l'éclairement par la raie 4.358 A°.

Un spectre Raman du solvant pris dans les mêmes conditions nous a permis d'éliminer les raies propres à ce dernier.

Nous avons employé une solution à 20 % de sous-azoture dans l'hexane. La lumière excitatrice provenait d'une lampe à vapeur de mercure, filtrée par une solution à 30 % de nitrite de soude, de façon à utiliser seulement la raie excitatrice 4.358 A°.

Le spectographe utilisé donnait une dispersion de 18 A° par mm., vers 4.358 A° et de 25 A° par mm. vers 4.700 A°. La largeur de la fente du spectographe était de 8 centièmes de mm., le temps de pose de 3 heures. Les clichés ont été enregistrés sur plaques spéciales Super-Fulgur.

L'altérabilité du produit nous ayant obligé à utiliser une solution relativement diluée et à limiter le temps de pose, le spectre Raman est limité aux raies les plus intenses.

Les fréquences des raies obtenues sont les suivantes :

504 forte.
2.266 forte.
2.343 faible.

Nous voyons que les deux dernières raies 2.266 et 2.343 sont dans le domaine des raies qui caractérisent les triples liaisons.

Nous avons comparé le spectre Raman du sous-azoture de carbone à celui du nitrile hexylpropiolique $CH_3\ (CH_2)_5 - C \equiv C - C \equiv N$ qui présente une juxtaposition d'une liaison acétylénique et d'un groupe nitrile.

Nous avons obtenu les fréquences suivantes :

504 forte.
553 faible.
2.206 faible.
2.267 forte.
2.317 forte.

Ces deux nitriles ont en commun deux raies de fréquence 504 et 2.266, ces deux raies étant intenses dans les deux clichés. On peut par contre remarquer qu'il y a déplacement de la raie 2.317 forte dans le nitrile hexylpropiolique qui se retrouve moins intense à la fréquence 2.343 dans le sous-azoture.

MOMENT ÉLECTRIQUE

GÉNÉRALITÉS. — On peut considérer qu'une molécule est constituée par un ensemble de charges électriques, les unes positives, les autres négatives dont la somme algébrique est nulle. Mais si le centre de gravité de toutes les charges positives + e est appliqué en un point A, celui qui correspond à la somme des charges négatives — e étant en un point B, ces deux points A et B ne coïncident pas en général. La distance qui les sépare étant la longueur d, le moment électrique d'une telle molécule qui constitue un dipôle est par définition $\mu = e \times d$.

On conçoit aisément qu'un tel corps, soumis à l'action d'un champ électrique constant, prenne sous son influence une certaine orientation.

Si l'on définit la polarisation comme la valeur du moment électrique résultant par unité de volume, on considère généralement que la polarisation totale P d'un milieu est la somme des trois polarisations P_E, P_A et P_P, qui correspondent respectivement aux électrons, aux atomes et aux molécules polaires.

$$P = P_E + P_A + P_P$$

Quand nous plaçons un corps dans un champ électrique alternatif de basse fréquence (ondes hertziennes d'assez grande longueur d'onde) l'arrangement des molécules se fait beaucoup plus vite que

les variations de sens du champ, dans ce cas l'orientation des molécules est à peu près la même que ce qu'elle serait dans un champ constant et la polarisation P est donnée par la formule calculée par Debye :

$$P = \frac{4}{3}\pi N\left(\alpha + \frac{M^2}{3kT}\right) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d}$$

N = Nombre d'Avogrado
α = déformabilité
k = Constante de Boltzmann
T = température absolue
ε = constante diélectrique
M = masse moléculaire
d = densité

Si par contre nous plaçons ce même corps dans un champ alternatif de grandes fréquences (rayons lumineux), les dipôles, auxquels un certain laps de temps est nécessaire pour s'orienter par suite de leur inertie, ne peuvent pas suivre les variations trop rapides du champ. Les molécules sont dirigées dans des orientations absolument quelconques, par suite la polarisation P_P n'a plus d'influence dans la polarisation totale qui devient :

$$P_E = \frac{4}{3}\pi N\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d}$$

(on retrouve la réfraction moléculaire familière aux chimistes).

Des deux valeurs P et P_E on en tire facilement

$$\mu = \sqrt{\frac{9kT}{4\pi N}(P - P_E)}$$

On voit que μ est fonction de deux mesures, l'indice de réfraction d'une part, la constante diélectrique d'autre part. Cette dernière mesure revenant à l'évaluation des différences de capacité.

Nous avons mesuré le moment électrique du sous-azoture dans deux solvants différents : benzène et hexane.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus :

Solvant	*Poids du solvant*	*Poids de* C_4N_2	*Concent. Mol.*	μ
Benzène (18°,5)	1er essai 1571,5 mg.	14,05 mg.	0,00905	1,33 à 2 % près
	2e essai 4161,0 mg	18,4 mg.	0,00451	
Hexane (11°)	1er essai 4896 mg.	15,7 mg.	0,00361	1,20 à 2 % près
	2e essai 5557 mg.	27,4 mg.	0,00554	
	3e essai 1904 mg.	21,6 mg.	0,01275	

Les mesures des moments électriques permettent d'établir si, au point de vue charges électriques, les molécules étudiées présentent une symétrie ou au contraire une dissymétrie. Les études expérimentales faites jusqu'à nos jours ont montré qu'il y avait correspondance entre les résultats obtenus par les mesures des moments électriques et la représentation spatiale des molécules selon les conceptions des chimistes.

Une molécule symétrique au point de vue charge électrique, dont par conséquent les centres de gravité des charges positives et négatives coïncident, admet la même symétrie dans sa représentation spatiale (on utilise le schéma du tétraèdre pour représenter les valences du carbone).

(1) La mesure du moment électrique du sous-azoture ainsi que celles du diester méthylique de l'acide acétylène dicarbonique et du diiodo dicyanéthène $C_4N_2I_2$ ont été effectuées par M. Mauret dans le laboratoire de M. Mignonac. Qu'il veuille bien recevoir ici l'expression de toute ma reconnaissance.

On a en effet constaté expérimentalement que le méthane, le tétrachlorure de carbone, l'éthane avaient effectivement des moments nuls. De même Errera a montré que les mesures des moments concordaient bien avec les théories admises par la stéréochimie.

Par exemple : le dichloro éthène cis, qui n'admet pas un centre de symétrie a un moment : $\mu = 1{,}87$, par contre le dérivé trans correspondant a un moment effectivement nul.

L'acétylène, dont les deux tétraèdres représentant les carbones sont accolés par la base, et font de sa molécule un schéma symétrique a un moment nul. Il en est de même de son dérivé diiodé, dans lequel l'iode a remplacé les 2 atomes d'hydrogène. (Sutton, Nero et Bently, *J. Chim. Soc.*, 652, 1933), on doit donc considérer que les charges électriques des deux ions I, de même signe, exercent sur le groupe des 2 tétraèdres accolés par la base des forces égales, symétriques, de direction opposée. Par suite le moment de la molécule ne peut être que nul.

Dans le cas du sous-azoture, considérons quelle devrait être la valeur de son moment en écrivant sa formule selon la représentation donnée jusqu'ici. $N \equiv C - C \equiv C - C \equiv N$. Les deux carbones centraux étant liés par une triple liaison acétylénique, les deux tétraèdres sont accolés par la base. Les deux radicaux CN qui saturent chacune des valences restées libres des carbones ainsi réunis, possédant des charges électriques de même valeur, doivent, comme dans le cas du dérivé diiodé, être dans le même axe perpendiculaire à la base commune des deux tétraèdres.

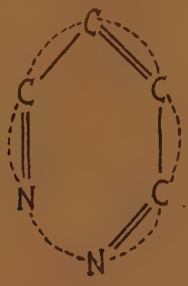
Par conséquent la molécule du sous-azoture est rigoureusement symétrique dans ce modèle de représentation et doit avoir un moment nul.

Or les mesures expérimentales effectuées sont en opposition avec la conclusion qui s'impose pour cette formule.

Pour lever cette contradiction qui s'établit entre cette donnée physique et la structure de la molécule, nous avons été obligés d'envisager une hypothèse de structure compatible avec nos mesures.

Nous devons en effet abandonner le schéma précédent qui ne permet pas une dissymétrie dans les charges électriques, cause d'une valeur non nulle du moment.

Nous avons admis pour cela que les 2 carbones centraux n'étaient pas reliés entre eux par une liaison acétylénique du type ordinaire. Les tétraèdres qui symbolisent les valeurs du carbone, au lieu d'avoir une base commune, seraient simplement accolés par une arête. Dans ce cas la torsion de la molécule le long de cet axe devient possible, le centre de symétrie disparaît et la molécule ainsi construite admet un moment. Les valences résiduelles qui apparaissent dans ce cas pourraient s'équilibrer avec les autres atomes de carbone et d'azote pour donner le schéma.



Cette hypothèse qui permet de concilier la mesure du moment ne paraît pas être en contradiction avec les résultats donnés par le spectre Raman. Nous avons montré en effet, qu'il existe deux raies dans le domaine des triples liaisons. Nous pouvons admettre être en présence ici d'un phénomène analogue à celui du benzène. En effet, on a été amené par des considérations physiques ou chimiques à envisager le benzène sous des formes autres que le schéma de Kékulé, parmi lesquelles on distingue les schémas d'Armstrong, de Dewar, de Bayer, de Thiele.

Dans la représentation de Thiele on admet qu'au point de vue spectre de diffusion, les valences partielles donnent les fréquences correspondant aux liaisons éthyléniques. Il ne paraît donc pas improbable que pour le schéma que nous proposons pour le sous-azoture, ce dernier ne puisse lui-même donner les raies caractéristiques des liaisons acétyléniques.

Un argument d'ordre chimique semble plaider aussi en faveur de ce mode de liaison. Nous verrons par la suite que le sous-azoture se caractérise par la facilité avec laquelle la liaison centrale s'ouvre ; cette liaison se présente avec un caractère non saturé bien plus accentué que celui qui a pu être constaté dans les autres composés acétyléniques.

TROISIEME PARTIE

Etude chimique

ETUDE CHIMIQUE
DU SOUS-AZOTURE DE CARBONE

GÉNÉRALITÉS. — Ch. Moureu et J. Ch. Bongrand ont montré que le sous-azoture jouissait d'une activité chimique remarquable. Il réagit énergiquement avec les corps les plus divers, très souvent à froid. Les alcalis l'attaquent violemment en provoquant une scission de la molécule, avec formation de cyanures.

De même le nitrate d'argent donne un précipité de cyanure d'argent. Ces auteurs ont indiqué que ce dinitrile donne lieu à des réactions beaucoup plus intéressantes : fixation de composés ayant des fonctions chimiques bien différentes, tel que le brome, les acides halogénés, les premiers termes des alcools primaires, l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires.

Selon les conclusions de ces auteurs, ces additions s'interprètent dans le cas des acides halogénés, par fixation d'une molécule sur la triple liaison :

$$NC-C\equiv C-CN + HX \rightarrow NC-CH=CX-CN$$

Les alcools présentent une action identique, et forment des éthoxybutènes-dinitriles :

$$NC-C\equiv C-CN + CH_3OH \rightarrow NC-C(OCH_3)=CH-CN$$

Ils ont ainsi obtenu les dérivés des alcools méthylique, éthylique, propylique et butylique.

De même l'ammoniaque et les amines se fixent avec énergie à froid, pour donner des amino-butène dinitriles.

$$NC-C\equiv C \quad CN + NH_3 \rightarrow NC-C-(NH_2)=CH-CN$$

$$NC-C\equiv C-CN + NHRR' \rightarrow NC-C(NRR')=CH-CN$$

Ces auteurs avaient fait réagir la diéthylamine, la pipéridine, l'aniline et la benzylamine.

La grande aptitude réactionnelle que présente le sous-azoture et le mécanisme le plus souvent très net de ses condensations nous offraient des possibilités de synthèses nouvelles si intéressantes que nous avons poursuivi ces séries de réactions.

En particulier nous avons étudié la fixation des halogènes, l'action des dérivés cyanés.

$$NCH,\ BrCN,\ (CN)_2$$

et pour finir celle de différentes amines.

Dans les pages qui suivent nous allons décrire en détail les expériences effectuées.

1° ACTION DES HALOGENES SUR LE SOUS-AZOTURE

Moureu et Bongrand ont observé que le sous-azoture décolore une solution chloroformique de brôme, mais ils n'ont pu isoler les dérivés formés. Nous avons constaté que le chlore se fixe également, mais nous n'avons pu séparer des produits définis de la réaction.

L'iode au contraire paraît se fixer plus facilement que le chlore et le brome ce qui est l'inverse de ce qui a lieu généralement avec les autres composés non saturés.

Mode opératoire. — A 300 mg. de sous-azoture de carbone dissous dans 30 cc. de chloroforme anhydre, nous avons ajouté la quantité théorique d'iode (molécule à molécule).

Ce mélange a été abandonné trois jours à la température ambiante et à l'abri de la lumière.

Au bout de ce temps, l'odeur du dinitrile a presque complètement disparu et la coloration due à l'iode est devenue bien moins intense. Le chloroforme est chassé à froid par le vide ; le résidu cristallisé est lavé rapidement par une solution étendue d'hyposulfite de sodium afin d'enlever l'iode en excès, puis extrait à l'éther. La solution éthérée est

séchée sur du sulfate de soudre anhydre, filtrée, et le solvant est chassé par le vide dans un dessicateur.

On obtient ainsi un produit bien cristallisé sous forme de fines aiguilles, légèrement teinté en jaune pâle.

Rendement : 60 %.

Ces cristaux ont une odeur rappelant l'iode.

Point de fusion : F = 179°.

Dosage de l'iode : (Méthode de Carius).

Prise d'essai : 17,7 mg.

Poids de I. Ag = 25,2 mg.

iode trouvé 76,9 %

iode calculé

pour la formule $C_4N_2I_2$: 76,95 %

Dosage de l'azote (Kjeldahl)

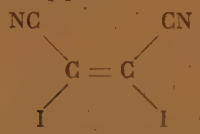
Prise d'essai : 9,17 mg.

azote trouvé : 8,45 %

azote calculé

pour $C_4N_2I_2$: 8,48 %

Ce produit correspond donc bien à la formule globale $C_4N_2I_2$; nous lui avons attribué la formule développée :



soit le diiodo-dicyanéthène

La mesure de son moment électrique a été faite dans le benzène à une température de 18°3.

$$\mu = 1{,}01 \text{ D}$$

Le moment n'étant pas nul, il semble que nous soyons en présence du dérivé cis.

Ce corps est très soluble dans le benzène, l'éther,

le chloroforme, les alcools méthylique et éthylique, insoluble dans l'eau.

Il se décompose facilement sous l'action de la lumière, ses solutions benzèniques prenant une teinte rose.

Action du cyanure de potassium :

Nous avons essayé, par ce moyen, de faire la synthèse du tétracyanéthène, nous avons essuyé un échec, le remplacement de l'iode par les radicaux CN ayant été impossible dans ces conditions sans une dégradation de la molécule.

1° A une solution benzénique du dérivé diiodé, nous avons ajouté du cyanure de potassium (1 molécule de $C_4N_2I_2$, 2 molécules de KCN).

Il s'est formé à froid un produit solide noir, insoluble dans les solvants neutres (benzène, éther, chloroforme), ce complexe se solubilisait immédiatement dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique absolus, en donnant une forte coloration rose.

Nous n'avons pu déterminer sa composition.

2° D'autre part, nous avons pris comme milieu réactionnel de l'alcool méthylique absolu de façon à solubiliser le dérivé diiodé et le cyanure de potassium.

Après avoir laissé le mélange trois jours à l'abri de la lumière et à la température ambiante, nous avons noté la formation de cyanogène, d'iodure de potassium, mais nous avons pu noter la présence du tétracyanéthène cherché.

2° ACTION DES DERIVES CYANES

Ch. Moureu et J. Ch. Bongrand ont montré que le butine-dinitrile fixe avec facilité les acides alohydriques : HI, HBr, HCl, pour donner des corps de formule générale :

$$CN - CX = CH - CN$$

Nou savons pensé qu'il serait peut-être possible de fixer, suivant un mécanisme analogue, le cyanogène ou ses dérivés sur la chaîne du sous-azoture, en vue de l'obtention d'une série de corps comportant trois ou quatre groupements CN.

Nous avons essayé successivement l'acide cyanhydrique HCN, le bromure de cyanogène Br CN et, enfin, pour terminer cette étude, le cyanogène lui-même CN — CN.

1° Action de HCN sur le sous-azoture :

Synthèse de l'acide cyanhydrique. — Nous l'avons préparé en faisant tomber goutte à goutte une solution saturée de cyanure de potassium dans une solution à parties égales d'acide sulfurique à 66° B. et d'eau chauffée vers 60°. L'acide cyanhydrique formé distille au fur et à mesure de sa formation, se rectifie dans une colonne à pointes de Vigreux, se condense dans un réfrigérant descendant et est recueilli dans un ballon soigneusement refroidi par de la glace ; puis il est rigoureusement desséché au moyen de chlorure de calcium.

Action sur le sous-azoture. — A 320 mg. de sous-azoture pur fraîchement préparé, contenu dans un petit ballon refroidi par de la glace pilée, nous avons ajouté lentement 2 gr. 6 d'acide cyanhydrique

pur et anhydre au moyen d'une ampoule à brôme.

Le sous-azoture s'est immédiatement dissous dans l'acide et le mélange formé a pris une teinte rougeâtre au bout de quelques minutes.

Après avoir ajouté la totalité de l'acide, nous avons laissé ce mélange pendant 24 heures à la température ambiante de la salle (12° environ). Nous avons ensuite distillé sous vide l'excès des produits réagissants.

Le produit restant, teinté en brun, cristallise.

Poids = 90 mg. ; rendement par rapport à C_4N_2 = 20 %.

Ce corps est piquant à l'odorat et très lacrymogène.

Il est soluble dans l'éther anhydre et cristallise dans ce dernier sous forme d'aiguilles incolores ; il est très soluble dans l'alcool éthylique absolu, sa solution prend alors une teinte rouge. Peu stable, il se décompose en charbonnant au-dessus de 60°, sans point de fusion net, avec un dégagement de cyanogène.

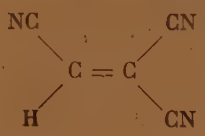
Dosage d'azote (Microkjeldahl) :

Prise d'essai : 10,0 mg.

Pourcentage d'azote trouvé : 40,9 %.

Pourcentage calculé pour le corps HCN, C_4N_2 : 40,77 %.

Le produit formé correspond bien à la fixation d'une molécule de HCN à une molécule de sous-azoture. Par analogie avec les acides halogénés, nous lui avons attribué la formule du tricyanéthène.



2° Action du bromure de cyanogène sur le sous-azoture :

Synthèse de Br CN. — On fait tomber goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brôme, une solution concentrée de cyanure de potassium sur la quantité théorique de brôme refroidie à 0°. Lorsque la liqueur est devenue limpide, le bromure de cyanogène est distillé, dissous dans de l'éther, la liqueur éthérée séchée sur du sulfate de soude calciné, puis l'éther est chassé par chauffage au bain-marie et le bromure de cyanogène sublimé.

Action sur le sous-azoture. — A 200 mg. de sous-azoture pur contenu dans un petit ballon soigneusement refroidi à 0°, on ajoute la quantité théorique (molécule pour molécule) de 280 mg. de bromure de cyanogène dissous dans 2 cc. d'éther anhydre.

Le mélange prend lentement une teinte orangée. Après avoir laissé ce mélange réactionnel pendant 48 heures à la température ambiante, l'éther et l'excès des réactifs sont chassés par distillation sous vide. Le résidu est une huile jaune, très visqueuse, lacrymogène, poids de l'huile obtenue : 68 mg.

Rendement : 14 %.

Nous avons effectué le dosage du brome et de l'azote.

Dosage du brôme (méthode de Carius) :

Prise d'essai : 9,2 mg.

Brôme trouvé : 43,6 %

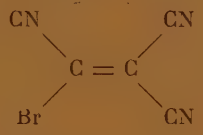
Brôme calculé pour la formule C_4N_2, BrCN : 43,98 %

Dosage de l'azote (méthode Kjeldahl) :

Azote trouvé : 22,7 %

Azote calculé pour C_4N_2, BrCN : 23,0 %

Le produit formé correspond à la formule C_5N_3Br, que nous proposons encore d'écrire selon le schéma :



3° Action du cyanogène :

L'acide cyanhydrique et le bromure de cyanogène se fixant ainsi que les halogènes sur le sous-azoture, nous avons tenté de fixer le cyanogène lui-même dans l'espoir d'obtenir ainsi un nouvel azoture : le tétracyanéthène.

Dans ce but nous avons enfermé dans une ampoule scellée 300 mg. de sous-azoture dissous dans 3 gr. de cyanogène liquéfié.

Ce mélange fut conservé à l'abri de la lumière pendant 8 jours, au bout de ce temps, le liquide était parfaitement incolore et ne présentait aucune trace de polymérisation des corps mis en présence.

Après ouverture du tube et distillation du cyanogène et sous-azoture, il restait uniquement au fond du tube deux ou trois cristaux incolores, microscopiques, qui ont rapidement jauni.

Cette quantité de produits restants était si infime qu'il ne nous a pas été possible d'effectuer un micro-dosage d'azote. Nous pouvons dire que dans les conditions de notre expérience, il n'y a pratiquement pas addition du cyanogène au sous-azoture.

Cette expérience a été reprise ensuite plusieurs fois. Un séjour plus prolongé (15 jours) du corps dans les ampoules entraîne seulement la polymérisation du sous-azoture.

3° ACTION DES AMINES SUR LE SOUS-AZOTURE

Moureu et Bongrand ont montré que les amines primaires et secondaires réagissent énergiquement sur le sous-azoture.

La diéthylamine et l'aniline donnent des produits bien cristallisés.

Diéthylaminobutène dinitrile :

$$NC-CN\ (C_2H_5)_2=CH-CN$$

$$F = 69° - 70°$$

Phénylaminobutène dinitrile

$$NC-C-(NH-C_6H_5)=CH-CN$$

$$F = 121°$$

Les produits résultant de la condensation de la pipéridine et de la benzylamine sont des huiles fortement colorées en brun et très visqueuses.

Nous avons étudié la fixation sur le sous-azoture d'une autre amine primaire, la phényléthylamine

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2\ (E = 79°/14^{mm})$$

dont le caractère basique est bien marqué.

Mode opératoire. — A 170 mg. de sous-azoture fraîchement préparé, dissous dans 10 cc. d'éther anhydre, nous avons ajouté lentement la quantité théorique (molécule à molécule) de phényléthylamine en solution dans 15 cc. d'éther.

L'opération était conduite à basse température (0°).

La solution a pris immédiatement une teinte jaune verdâtre, qui s'est transformée bientôt en rouge orange.

Après avoir laissé réchauffer le mélange jusqu'à la température ambiante, le solvant a été évaporé dans le vide.

Nous avons obtenu une huile qui a rapidement cristallisé en fines aiguilles. Ces cristaux, sous l'action de la chaleur, se sont décomposés au-dessus de 200° sans point de fusion net.

Ils sont insolubles dans l'eau et le tétrachlorure de carbone, très solubles dans l'éther, les alcools méthylique et éthylique, le toluène, l'éther de pétrole, l'acétate d'éthyle.

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

Prise d'essai : 10,0 mg.

Pourcentage d'azote trouvé : 20,9 %.

Pourcentage calculé pour la formule :

$C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$, C_4N_2 : 21,3 %

Le corps formé correspond bien à la formule du phényl éthyl-aminobutène dinitrile :

$$NC-C-(NH\ CH_2-CH_2\ C_6H_5)=CH-CN$$

Action de la phénylhydrazine. — La phénylhydrazine réagit plus énergiquement que l'amine précédente.

A 300 mg. de sous-azoture en solution éthérée, nous avons fait réagir la quantité théorique de cette base.

La réaction est immédiate et fournit un dégagement notable de chaleur, la solution brunit légèrement. Après évaporation du solvant dans le vide, on obtient une huile brune.

Ce résidu cristallise dans l'alcool éthylique absolu sous forme d'aiguilles (point de fusion : F = 121°-122°), solubles dans l'éther, le chloroforme, les alcools méthylique et éthylique, insolubles dans l'eau.

Dosage d'azote (Kjeldahl) :

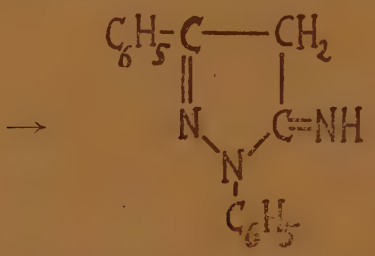
Pourcentage d'azote trouvé : 30 %.

Calculé pour la formule

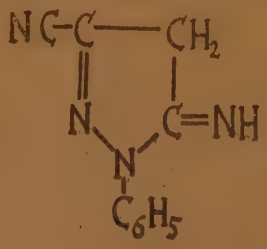
$C_6H_5\,NH\,NH_2\,C_4\,N_2$: 30,4 %

Moureu et Lazennec ont montré que l'action de la phénylhydrazine sur les nitriles acétyléniques conduit aux pyrazolones-imines :

$$C_6H_5-C\equiv C-CN + C_6H_5-NH-NH_2$$



Selon l'analogie qui existe entre le sous-azoture et les nitriles acétyléniques vis-à-vis des dérivés aminés, nous pensons être aussi en présence d'une cyclisation. Le terme de la réaction étant le phényl 1, cyano 3, imino 5, pyrazole.



En terminant l'étude des propriétés chimiques du sous-azoture, nous devons mentionner que si les premiers termes de la série des alcools réagissent sur le sous-azoture, les alcools supérieurs ne se fixent plus.

Ainsi avec le cyclohexanol, aucune réaction n'a été notée.

De même les phénols, qui par leur hydrogène mobile présentent certaines analogies avec les alcools, sont sans action sur le butine dinitrile.

Moureu et Bongrand expliquaient cette activité du sous-azoture de carbone par analogie avec les réactions que donnent les nitriles acétyléniques.

En effet, Moureu et Lazennec ont montré (*C. R.* 143, 1906, p. 553) que si la triple liaison est activée par une fonction convenable, le radical CN en particulier, les amines se fixent facilement sur celle-ci avec des rendements quantitatifs.

Par exemple, le nitrile phénylpropiolique réagit sur la pipéridine selon l'équation :

$$C_6H_5-C\equiv C-CN+NHC_5H_{10} \longrightarrow C_6H_5-C\,(NC_5H_{10})=CHCN$$

Ces auteurs ont obtenu des additions similaires en traitant les nitriles acétyléniques par les alcools en présence de ce même alcool sodé.

Ils ont obtenu ainsi les nitriles acryliques β substitués β oxyalcoylés (*C. R.*, 142, 1906, p. 338).

$$C_6H_5-C\equiv C-CN+C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5-C-(OC_2H_5)=CH\,CN$$

Ces deux mêmes auteurs représentaient le sous-azoture selon la formule linéaire

$$N\equiv C-C\equiv C-C\equiv N$$

Ils estimaient que ce dernier, possédant une liaison acétylénique encadrée par deux radicaux CN

avait par conséquent cette propriété additive de la triple liaison fortement exaltée.

Mais il semble que la constitution moléculaire que nous avons proposée pour représenter le sous-azoture rende mieux compte de la grande activité de ce composé.

Notre modèle cyclique met en évidence une liaison très relachée entre les deux atomes de carbone médians, ce qui confère au sous-azoture une possibilité d'addition bien plus considérable qu'une liaison acétylénique du type normal.

CONCLUSIONS

Le sous-azoture de carbone ($C_4 N_2$) est une substance remarquable par ses aptitudes réactionnelles et par sa constitution. Mais les études sur cet intéressant composé se sont trouvées limitées par les difficultés de sa préparation et depuis le mémoire (1920) où Moureu et Bongrand ont rassemblé l'ensemble de leurs travaux, aucune autre publication n'a paru, à notre connaissance.

Les difficultés sont surtout rencontrées dans l'obtention des matières premières servant à la préparation : acide acétylène-dicarbonique et son diester méthylique. Le passage de l'acide dibromosuccinique au diacide acétylénique par l'action de la potasse est une action délicate qui dans les meilleures conditions conduit à un mauvais rendement. De plus l'acide dibromosuccinique est difficile à obtenir à l'état pur. Aussi il nous a paru intéressant de rechercher une méthode permettant d'obtenir l'acide acétylène-dicarbonique et son diester en suivant un mode opératoire facile à mettre en œuvre avec des rendements convenables.

Acide acétylène-dicarbonique. — Nous avons pris comme point de départ de la synthèse le dimagnésien de l'acétylène de Iotstisch. Des auteurs nous

avaient précédé dans cette voie, mais sans succès (Iotstisch, Ruggli), par suite de la faible réactivité du CO_2 et de la formation de résines due à des réactions secondaires. Par l'emploi du CO_2 sous pression sur le dimagnésien dans des conditions bien définies, nous avons établi un procédé qui nous a permis d'obtenir à l'état pur avec un excellent rendement l'acide acétylène-dicarbonique.

Estérification. — Des difficultés ont également été rencontrées par Moureu et Bongrand pour l'estérification de cet acide et le procédé longuement étudié par ces auteurs conduisait à l'ester avec un rendement de 40-45 %. Une grande partie de l'acide était perdue. En réalisant l'estérification en présence d'acide sulfurique à froid (18°) et en éliminant l'ester au fur et à mesure de sa formation par un solvant tel que le benzène dans lequel l'acide est insoluble, nous avons pu obtenir le diester méthylique avec un rendement de 85 à 90 %.

L'ester obtenu est pur, ce qui n'était pas le cas avec les anciens procédés.

Diamide. — En partant d'un diester pur, nous avons eu sans difficulté une diamide pure, ayant un point de fusion très net à 294°.

Le sous-azoture fut obtenu par le procédé proposé par Moureu et Bongrand.

En possession du sous-azoture nous avons complété ses déterminations physiques par l'étude du spectre d'absorption dans l'ultra-violet de son spectre Raman et de son moment électrique.

Le spectre d'absorption dans l'ultra-violet du sous-azoture à l'état gazeux est remarquable.

Il présente des bandes très nettes et est susceptible d'intéresser les physiciens.

L'altérabilité du sous-azoture à la lumière ne nous a pas permis d'obtenir un spectre Raman complet. Nous avons cependant pu mettre en évidence un ensemble de raies caractéristiques. La détermination du moment électrique du sous-azoture nous a donné les valeurs suivantes :

μ = 1,33 D (benzène).
= 1,20 D (hexane).

Ce résultat ne saurait être expliqué en adoptant la formule linéaire proposée par Moureu et Bongrand qui correspondrait à un moment nul, il nous a conduit à la modifier, — et nous avons proposé une structure cyclique qui, en entraînant la disparition du centre de gravité permet d'expliquer l'existence du moment électrique.

Nous avons complété au point de vue chimique l'action des halogènes sur le sous-azoture et montré que l'iode se fixe avec facilité en donnant un produit bien défini, tandis qu'avec le chlore et le brôme la réaction est moins nette.

Nous avons pu également réaliser la fixation sur le sous-azoture de l'acide cyanhydrique et du bromure de cyanogène et obtenir le tricyanéthène C_5N_3H et le bromotricyanéthène C_5N_3Br.

Nous avons effectué plusieurs essais pour réaliser la fixation du cyanogène lui-même ce qui aurait conduit à un nouvel azoture C_6N_4, mais jusqu'ici nous n'avons pu réaliser cette fixation.

Nous avons enfin examiné la combinaison de C_4N_2 avec deux bases : la phényléthylamine et la phénylhydrazine. Dans le premier cas la combinaison a lieu avec simple fixation sur la liaison médiane, tandis que dans le deuxième cas cette fixation est suivie d'une cyclisation pour conduire au phényl 1 cyano 3 imino 5 pyrazole.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Analyse polarographique

Vu et approuvé
Toulouse, le 24 octobre 1946
Pour le Doyen
de la Faculté des Sciences,
L'*assesseur*,
G. MIGNONAC.

Vu et permis d'imprimer :
Toulouse, le 26 octobre 1946,
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Paul DOTTIN.

IMPRIMERIE TOULOUSAINE
R. LION
2 rue Romiguières, Toulouse

Aa 22 Dépôt légal, 4me trimestre 1946